

(Partial English translation of Reference 1)

Japanese Patent Application No. 41-36278

Title of invention: METHODS FOR PRODUCING MATERIALS CONTAINING PLURAL COMPONENTS

Laid-open No.: JP 43-27926 B

Filing Date: June 7, 1966

Inventors: TAKAGI Michiyasu, et al.

Applicant: TOSHIBA CORPORATION

<Line 23 of the right column on page 1 to line 3 of the right column on page 2>

The purpose of this invention is to provide methods for obtaining materials containing plural components having a linear slope of a component concentration distribution in not only a system in which diffusion or fusion can arise but also a system in which general diffusion or fusion cannot arise (for example, a mixture of solid compounds and metals).

That is, this invention is characterized by obtaining materials containing plural components, wherein plural zonal evaporation sources each containing different materials are arranged approximately parallel to each other or radially in a vacuum vessel, an evaporation substrate is placed in an approximately vertical direction of the evaporation sources, a masking shield having edge effects at ends are placed so as to draw a half shading between the evaporation sources and the evaporation substrate, and the materials are evaporated on the evaporation substrate by evaporating each material from the evaporation sources.

This invention is explained in detail as follows.

In a schematic representation of a device shown in FIG. 2(I), evaporation is generally performed after a masking shield 3 is placed in an approximately vertical direction of one side of a linear evaporation source 2 and an evaporation substrate 4 is placed over the masking shield 3. When the distance from the evaporation source 2 to the substrate 4 is sufficiently longer than the length p-q of the evaporation source 2, it is known that the slope of the evaporation amount is almost linear. That is, as shown in FIG. 2(II), when the evaporation source 2 having a length p-q is flat, the evaporation amount is 100% between c and d (the dotted-line d is a boundary line), 0% between e and f (the point e is a boundary), and approximately linearly changes between d and e in the substrate 4.

Since it is difficult to produce binary alloys or two-component mixing materials (for example, two-component materials such as metals and ceramics) by diffusion, the inventors therefore found that evaporating each material can provide an evaporated film of materials containing plural components which have a linear slope of concentration distribution, based on the above principal.

First, a method for producing two-component materials is described. In a schematic

representation of the device shown in FIG. 3(I), zonal evaporation sources 5, 6 containing A and B materials are arranged approximately parallel to each other, a masking shield 7 having vertical edge effects at ends (there is a path for an evaporant in a central part of the masking shield) is placed so as to draw a half shading between the evaporation sources 5, 6 and an evaporation substrate 8, and the materials are evaporated on the evaporation substrate 8 by evaporating each of materials A and B from the evaporation sources 5, 6. As a result, an alloy (or a mixed material) having an ideal ratio of material A to material B can be obtained, as shown in FIG. 3(II). FIG. 4 shows transmittance measured by using a photomultiplier while irradiating light to a film obtained by evaporating only material A on the evaporation substrate 8. Since the transmittance is proportional to $e^{-\mu x}$ (wherein x represents film thickness), a logarithm of this transmittance is proportional to the film thickness. Therefore, as clarified in FIG. 4, it can be recognized that the film thickness varies in proportion to the distance from an edge of the substrate 8. According to this measurement, it is obvious that placing the mask shield 7 so as to draw a half shading between the evaporation sources 5, 6 and the substrate 8 can provide two-component materials having a half shading-concentration distribution.

Further, the uniformity of the film thickness in a thickness direction can be easily achieved by controlling the evaporation rate so as to co-evaporate materials A and B at an ideal rate. On the other hand, when each material can heat-diffuse and fuse, the evaporation rate is not sufficiently affected, because the integral quantity of components of each material evaporated on each portion from start to finish is important. Furthermore, in a schematic representation of a device shown in FIG. 5, materials A and B are contained in evaporation sources 9, 10, the materials are evaporated on a substrate 13 having a mask 12 via a mask shield 11 having edge effects at both ends placed over the center of the evaporation sources 9, 10. As a result, two-component materials having a half shading-concentration distribution can be obtained, as shown in the distribution state diagram of the film thickness of FIG. 5(II). This distribution is a result opposite to that shown in FIG. 3(II). In addition, if the mask shield has rounded ends which do not have edge effects, it is not preferable because the concentration distribution becomes non-uniform. Also, when spherical or approximately square evaporation sources are used instead of the zonal evaporation sources, it is not preferable for the same reasons as above.

<Example 1>

In a schematic representation of a device shown in FIG. 7(i), a molybdenum evaporation source 19 (effective length: 92mm, width: 6mm) containing Mn and an evaporation source 20 (the same size as above) containing Sn were arranged approximately parallel at an interval of 10mm, a glass evaporation substrate 21 was then placed over the evaporation sources 19, 20 (210mm above in a vertical direction), and a mask shield 22 (width: 150mm×200mm, thickness: 1mm) having a path for an evaporant (pore width: 40mm,

pore length: 100mm) was placed so as to draw a half shading between the evaporation sources 19, 20 and the substrate 21 (90mm below the substrate 21) in a vacuum vessel (not shown). The vacuum vessel was exhausted to a vacuum of 10^{-6} torr while maintaining the substrate 21 at 300°C , and the evaporation sources 19, 20 were simultaneously subjected to a current heating for 3 minutes to evaporate each of the materials (Mn) and (Sn) on the substrate 21. After cooling, the vacuum was broken, and the substrate 21 was brought out. The measured width of the deposition film of Mn-Sn two-component material was 95mm. Also, at the edges of the film, the parts containing only one component which do not become a binary alloy were 4mm. As shown in the distribution state diagram of the film thickness of FIG. 7(II), the part having a half shading-concentration distribution of Mn-Sn alloy was 80mm. Further, the qualitative distribution state of the evaporation film of this binary alloy was measured by using a highly-sensitive astatic magnetometer, and the curve shown in the magnetic signature of FIG. 8(I) was obtained. As clarified in this FIG., it can be recognized that the evaporation film within 5-6cm from edges of the evaporation film has strong magnetic properties. This demonstrates that a composition of the evaporation film changed depending on continuous concentration distribution and an alloy was formed.

Further, FIG. 8(II) shows a photograph of the surface state of the binary alloy evaporation film obtained. A large portion had a mirror gloss, but parts close to Sn were white silver. That is, a range of 3.5-5mm in the scale of this FIG., was slightly cloudy, a range of 5-6.5mm was largely cloudy, and the other was a completely mirror surface. FIG. 8(III) shows the results obtained by investigating the distribution state of each element in this film by a X-ray diffraction. As clarified by this FIG., it was identified that β -Sn, MnSn_2 , Mn_2Sn , α -Mn having a considerable width were obtained in boundaries of each phase. In this FIG., the part represented by X has some lines which are not found in ASTM. In particular, this X part was easily exfoliated by increasing the cooling rate after the evaporation.

It can be recognized that when the evaporation film obtained was heated under a vacuum of about 10^{-2} torr, only parts within 6.5-9.5cm were oxidized to display blue and other parts did not change.

<Figures 2-5 and 7>

FIG. 2
(ii)

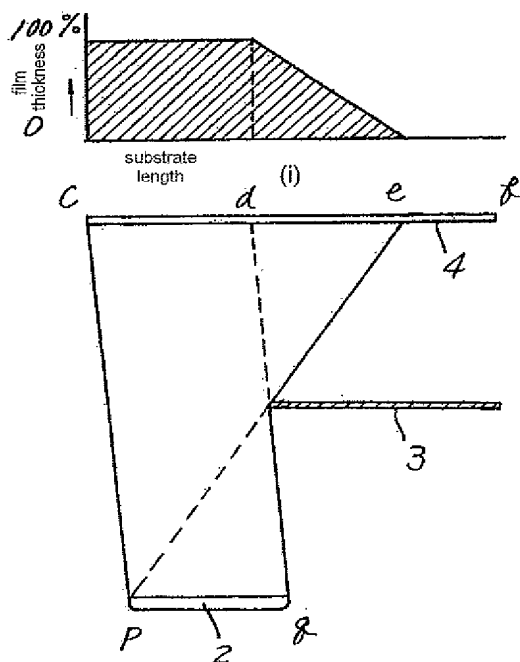


FIG. 3
(ii)

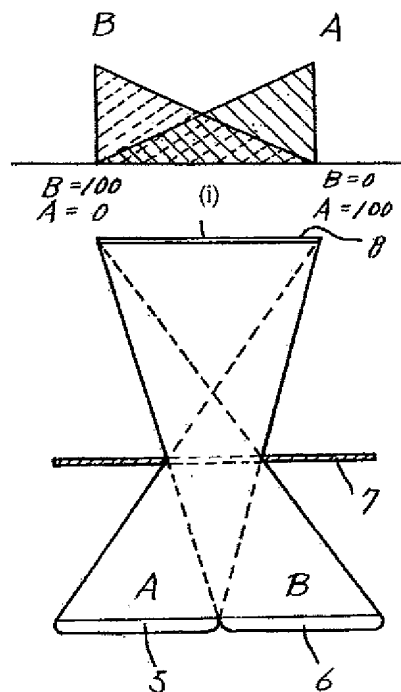


FIG. 4

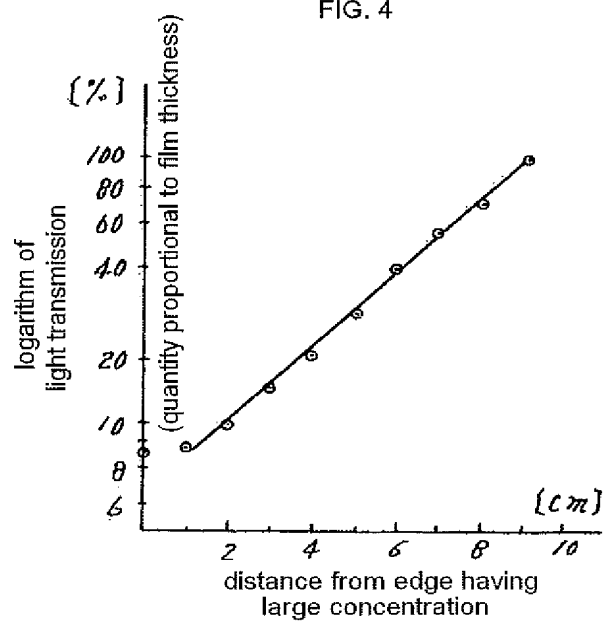


FIG. 5
(ii)

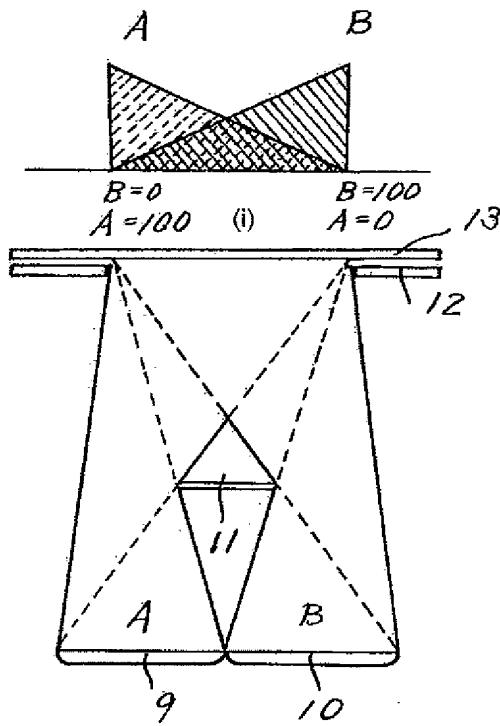
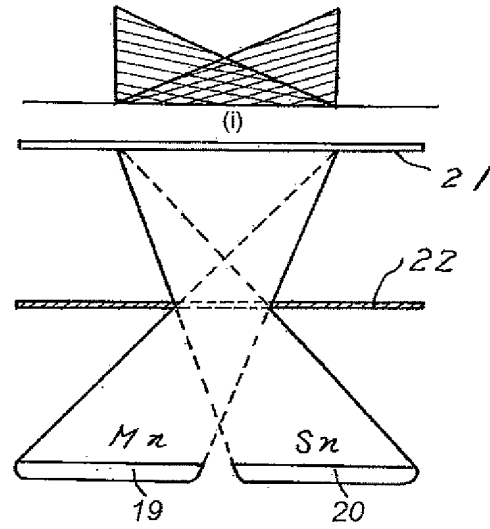


FIG. 7

$$\begin{array}{ll} M_n = 0 & M_n = 100\% \\ S_n = 100\% & S_n = 0 \end{array} \quad \text{(ii)}$$



12 A 25
(113 A 113)
(111 H 0)

特 許 庁

特 許 公 報

Ref 1
特 許 出 願 公 告
昭 43-27926
公 告 昭 43.12.2
(全 8 頁)

複元系材料の製造方法

特 願 昭 41-36278
出 願 日 昭 41.6.7
発 明 者 高木通泰
川崎市小向東芝町1 東京芝浦電気
株式会社中央研究所内
同 奥富功
同 所
同 岡本宏章
同 所
同 東中川巖
同 所
出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市堀川町72
代 表 者 土光敏夫
代 理 人 弁理士 井上一男

図面の簡単な説明

第1図は従来の三元系材料を得る方法を説明するため略示的に示す装置配置平面図、第2図(イ)は従来の一成分系材料を得る方法を説明するため略図的に示す装置配置図、同図(ロ)は得られる材料の膜厚の分布状態図、第3図(イ)は二元系材料を得る方法の一実施例を説明するため略示的に示す装置配置図、同図(ロ)は得られる二元系材料の膜厚の分布状態図、第4図は第3図(イ)に示した装置によつてA成分のみを蒸着した際のA材料の膜厚の光に対する透過状態を示す線図、第5図(イ)は二元系材料を得る方法の他の実施例を説明するための略示的に示す装置配置図、同図(ロ)は得られる三元系材料の膜厚分布状態図、第6図は三元系材料を得る場合の他の1実施例を説明するため略示的に示す装置構成図、同図(ロ)は得られる三元系材料の膜面の組成分布状態図、第7図(イ)は二元系材料を得る他の実施例を説明するため略示的に示す装置配置図、同図(ロ)は得られる材料の膜厚の分布状態図、第8図(イ)は第7図に示した装置による実施例から得られる材料膜の磁性特性図、同図(ロ)はその膜面の状態を示す写真、同図(ハ)はその元素の分布を示す状態図である。

発明の詳細な説明

この発明は真空蒸着法によつて二元素あるいはそれ以上の多元系の連続した成分の材料を1枚の蒸着膜として得る複元系材料の製造方法に関する。

従来、真空蒸着によつて複元系材料を得る場合例えば第1図に示す装置配置において三角形の頂点にそれぞれ三種類の蒸発源(A)、(B)、(C)を配列してその垂直方向に基板1をおき、電子衝撃によつて前記各蒸発源(A)(B)(C)を同時に蒸発させてABCの金属からなる三元系合金をつくる方法がある。

(文献名J. Applied physics Vol 36, No 12, 1965, 3808P)

しかしながら、この方法では三成分金属の分布が化学および冶金学で常用されている三元状態図の三角表示法とはかなり異なることは文献に記載されている図5と図6とを比較すれば明らかである。特に蒸着された三成分のおのおのの濃度が100%に近いところでいじりやすい。また基板1に蒸着された一成分の蒸着量の増減は主として蒸発源(A)、(B)、(C)からの距離と投射角の変化によつていづつ合金成分の濃度分布の勾配を直線的にすることはできない。

この発明はこのような点にかんがみ複元系材料の成分の濃度分布が直線的な勾配をもつた複元系材料を拡散や融合が起こり得る系ばかりでなく通常の拡散も融合も起こらない固体化合物と金属との混合物のような場合にも得ることができる方法を提供することを目的とする。

すなわち、この発明は真空容器内に異種の材料をそれぞれ収容した複数の帯態蒸発源をほぼ平行または放射状に配列し、前記蒸発源のほぼ垂直方向に蒸着基板を配置し端面にエッジ効果を有するしや蔽板を前記蒸発源と前記蒸着基板との間に相互に半陰影を画くように設け、前記各蒸発源から前記各材料を蒸発させて前記蒸着基板に蒸着させて複元系材料を得ることを特徴とするものである。

以下この発明を詳しく説明する。

一般に第2図(イ)に示す装置配置図において直線状蒸発源2の一端面のはほぼ垂直方向にしや蔽板3を介しその上方に蒸着基板4を配置して蒸着すると蒸発源2から基板4までの距離が蒸発源2の長さ $p \cdot q$ に比して充分大きい場合は蒸着量の勾配は正しく直線状になることが知られている。すな

わち第2図(ロ)に示したように長さ $p \cdot q$ の蒸発源2が水平であるとするならば基板4における $c \sim d$ 間では100% (点線 d がその境界)、 $e \sim f$ 間では0% (点 e がその境界)、 $d \sim e$ 間では大体直線的に蒸着量が変化する。

そこでこの発明者らは前述した原理にもとずき二元系合金あるいは二元系混合材料たとえば金属とセラミックスのような二元系材料を拡散によつてつくことは困難であるから後述するように各材料を蒸着させる濃度分布が直線的な勾配をもつた多元系材料の蒸着膜を得るに至らしめた。

まず二元系材料の製造方法について述べると、第3図(イ)に示す装置配置図においてA材料B材料を収容した帯状蒸発源5、6をほぼ平行に配列し端面に垂直なエッジ効果を有するしや蔽板7 (板の中央部に染発物の通路がある)を前記蒸発源5、6と蒸着基板8との間に相互に半陰影を画くように設け、前記各蒸発源5、6から前記各材料(A)、(B)を蒸着させて前記蒸着基板8に蒸着させると第3図(ロ)に示したように(A)(B)各成分の比の合金 (または混合材料)を理想的な割合で得ることができる。第4図はA成分のみを蒸着基板8に蒸着させて得た膜厚に光を照射し光電子増倍管によつてその透過を測定したものである。透過率は $e^{-\mu x}$ (x は膜の厚さ)に比例するからこの対数は膜厚に比例する。したがつて図から明らかなように膜厚が基板8の端からの距離に比例して変化していることが認められる。この測定によつてしや蔽板7を蒸着源5、6と基板8との間に半陰影を画くように配置すれば基板には半陰影的な濃度分布をもつた二元系材料が得られることは明らかである。

また、(A)、(B)各材料が理想的な割合で同時に蒸発するように蒸発速度を制御すれば厚さ方向の膜厚の均一化は容易であるが、一方、各材料が互いに熱拡散および融合が可能な場合には各点に始めから終りまでに蒸着した各材料の成分の積分量が問題となり、この際蒸発速度はそれほど作用しない。また第5図に示す装置配置図において蒸発源9、10にそれぞれ(A)(B)の材料を収容してその中央部上方に両端面にエッジ効果を有するしや蔽板11を介してマスク12を付属した基板13に材料(A)(B)を蒸着させると第5図(ロ)の膜厚分布状態図に示したように半陰影濃度分布をもつた二元素材料を得ることができる。この場合の分布は第3図(ロ)に示した場合と逆の結果となる。なお両端面がエッジ効果をもたない丸味をもっているしや蔽板ではその濃度分布は不均一となるので好ましくな

い。また帯状蒸発源の代わりに球状もしくはほぼ正方形の蒸発源を使用した場合も前記と同様である。

つぎに三元系材料の製造方法につき述べる。

三種類の材料(A)(B)(C)をそれぞれ収容した帯状蒸発源14、15、16を第6図に示したように点 u を中心として120°ごとに放射状に配列する。この蒸発源14、15、16の中心点 U 上に v を中心とするように端面にエッジ効果を有する頂点(a)(b)(c)をもつ正三角形のしや蔽板17を設ける。そして中心点 U および中心点 v を通過する真上 W 点に蒸着基板18を水平に配置する。このようにして設けられたこのしや蔽板17は各蒸発源14、15、16と基板18内に点線で示した三角形の頂点 a' 、 b' 、 c' との間に相互に半陰影を画くようになる。そして前記各蒸発源14、15、16から各材料(A)、(B)、(C)を真空中で蒸発させるとたとえば材料Bの蒸気はしや蔽板17の一边 a 、 c により半陰影 gh 、 $g'h'$ を生じ、 mb と $m'b'$ との面が同一反射面となる。図から明らかなように gh 上ではB成分は0、 $g'h'$ 上ではB成分は100%の勾配をもつて蒸着される。同様にAおよびB材料についても半陰影 ef 、 ef' および ig 、 ig' を生じる。 $\triangle a'$ 、 b' 、 c' 内に蒸着された材料は同図(ロ)に示すように d 点ではA成分が100%、B成分は0、C成分は0となり b' 点ではA成分は0、B成分が100%、C成分は0、 c' 点ではA成分は0、B成分は0、C成分が100%となつた組成の分布をもつて蒸着される。これは通常使用されている三角座標と同じものとなる。各材料を同じ質量ずつ蒸着させた場合には得られる三角座標は質量パーセントとなり、原子量または分子量に比例した量になるように蒸着させれば原子比または分子比となつて蒸着される。

また、蒸発源14、15、16の1端を点 qA 、 qB 、 qC にそれぞれずらして蒸発させた場合には半陰影の幅が狭くなるだけで基板18には三角座標通りの組成分布の三元系材料が得られることはもちろんである。

なお、第6図においては蒸発源14、15、16の長さはしや蔽板17の三角形の頂点 abc をむすぶ一辺の長さとして基板18に蒸着された三角形頂点 $a'b'c'$ をむすぶ一辺の長さと一致させた場合を示してあるが、蒸着膜の大きさはしや蔽板17の位置によつて逆比例するから蒸着膜の大きさを変化させたい場合はしや蔽板17の距離を変化させることによつて増減できる。

蒸着量は各材料の蒸気圧、蒸発源の幅、保持する温度および時間に依存するが適当な制御方法を行えば三成分を同時に理想的な速度で蒸着させて三元系材料を得ることが可能であり、拡散が容易である場合には蒸着基板18の温度を適当に選べば厚さの方向の均一化が容易にできる。通常の金属では融点より低い温度で拡散させることができる場合が多くこのために蒸着基板18またはその付近に適当な加熱装置を設ければ一層よい結果を得る。なお、しや蔽板17の端面が丸味を形成していると蒸着膜の濃度はぼやけて不均一となるから好ましくない。四元系あるいはそれ以上多元系材料を得るには二元または三元系材料の製造方法に準じればよく、たとえば四元系材料を得るにはまず基板面にあらかじめ1成分を蒸着したのち三元系材料を前記に準じて三成分を蒸着させて四元系材料とするか、または四種類の帯状蒸発源を用いその上方に4角形のしや蔽板を設けたのち基板に同時に蒸着させる。この際蒸着後熱拡散を生じさせることによつて膜厚は一層均一化できる。

なお、基板の温度を蒸着物が濃度変化する方向と直角の方向に温度勾配をつけておけば連続した成分の蒸着膜で状態図を表わすことができる。さらに蒸発源は帯状蒸発源ばかりでなく長手のコイル状または棒状発熱体に蒸着材料を挿入するかまたは適当なコイルピッチで巻回した蒸発源を使用することもできる。

つぎにこの発明の実施例を説明する。

実施例 1

第7図(イ)に示す装置配置図においてMnを収容した有効長さ92mm幅6mmのモリブデン製蒸発源19とSnを収容した前記と同様寸法の蒸発源20とを間隙10mmにおいてほぼ平行に配列し、これら蒸発源19・20の垂直方向210mm上方にガラス製の蒸着基板21を配置し、蒸発物通路幅40mm長さ100mmの孔をもつ幅150mm×200mm、厚さ1mmのしや蔽板を前記蒸発源19・20と基板21の間(基板21の下方90mmのところ)に相互に半陰影を画くように図示してない真空容器内に設けた。そして基板21を300℃に維持しながら真空度 10^{-6} torrに排気し前記蒸発源19・20を同時に3分間通電加熱して基板21に各材料(Mn)(Sn)を蒸着させた。蒸着後基板21を温度300℃で30分間保持した。冷却後真空を破り基板21を取り出しMn-Sn二元系材料の蒸着膜の幅を測定したところそれぞれ95mmあり、その縁部に一成分だけの

二元合金にならない部分がおのおの4mmずつあり、第7図(ロ)の膜厚分布状態図に示すようにMn-Sn系合金の半陰影的濃度分布を示している部分がそれぞれ80mmであつた。そしてこの二元合金の蒸着膜を高感度の無定位磁力計で定性的な分布状態を測定したところ第8図(イ)の磁性特性図に示した曲線が得られた。図から明らかなように蒸着膜内における縁部から5~6cmの範囲内にある蒸着膜は磁性が強いことが認められた。このことは蒸着膜の組成が連続的な濃度分布をもつて変化し、しかも合金になつていることを証明するものである。

また第8図(ロ)にこのようにして得た二元合金蒸着膜の表面状態の写真を示す。大部分は鏡面光沢を有するがSnに近い部分は銀白色であり図面の目盛りで3.5~5cmの範囲のわずかに曇り、5~6.5cmの範囲は相当曇り以降は完全鏡面である。そしてこの膜をX線回析によつて各元素の分布状態を調べた結果を同図(イ)に示した。図から明かなように β -Sn、 $MnSn_2$ 、 Mn_2Sn 、 α -Mnが各相の境界に相当な幅をもつて得られることが確認された。図中Xで示した部分にはASTMのカードにない数本の線がみられた。特にこのX部分は蒸着後の冷却を速くすると剝離しやすい。

このようにして得られた蒸着膜は 10^{-2} torr程度の真空中で加熱すると6.5~9.5cmの範囲内の部分だけ酸化して青味を呈するが他の部分は変化しないことが認められた。

実施例 2

第6図の装置において、長さ60mm、幅5mmの帯状タングステン製蒸発源14・15・16に線状鉄片、粒状コバルト、線状ニッケル片をそれぞれ収容し、 120° の角度をもたせて放射状に配列した。中心Uの真上73mmに厚さが0.5mm一辺の長さ110mmの正三角形のしや蔽板17を水平に設け、しや蔽板17の中心v上173mmにガラス基板18を配置した。つぎに真空度を 10^{-6} torrに排気し基板18を200℃に維持して各蒸発源14・15・16を同時に5秒間通電加熱して基板18に各材料を同時に蒸着した。冷却後真空を破り蒸着基板を取り出してX線回析によつてその分布状態を調べたところ基板18の点線で示した三角形 $a'b'c'$ 内には従来知られている、Fe-Ni-Co三元系三角座標の状態図とはほぼ一致している分布状態を示した三元系材料が得られていることを認めた。

以上説明したようにこの発明方法によれば真空容器内に異種の材料をそれぞれ収容した複数の帯

状蒸発源と蒸着基板との間に端面にエッジ効果を有するしや蔽板を半陰影を画くように設けることによつて直線的な濃度勾配をもつた複元系材料を一枚の蒸着基板内に再現性よく得ることができる。

なお、このようにして得た複元系材料は合金系もしくは混合系の物理的または化学的性質を調べるのに極めて有用である。

特許請求の範囲

- 1 真空容器内に異種の材料をそれぞれ収容した

複数の帯状蒸発源をほぼ平行または放射状に配列し、前記蒸発源のほぼ垂直方向に蒸着基板を配置し、端面にエッジ効果を有するしや蔽板を前記蒸発源と前記蒸着基板との間に相互に半陰影を画くように設け、前記各蒸発源から前記各材料を蒸発させて前記蒸着基板に蒸着させて複元系材料を得ることを特徴とする複元系材料の製造方法。

図 1

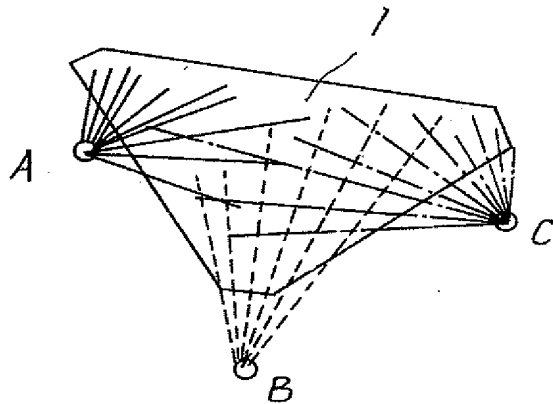
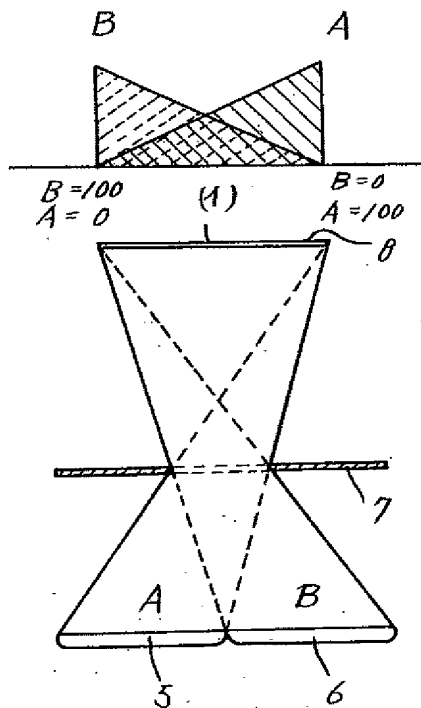
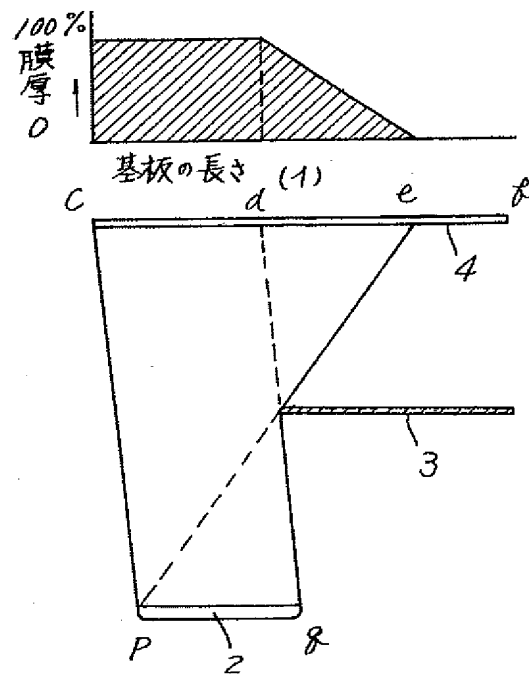
図 3
(口)図 2
(口)

図 4

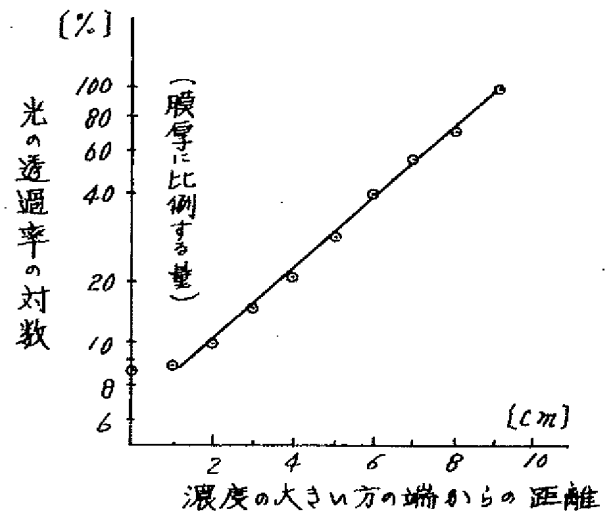


図 5
(口)

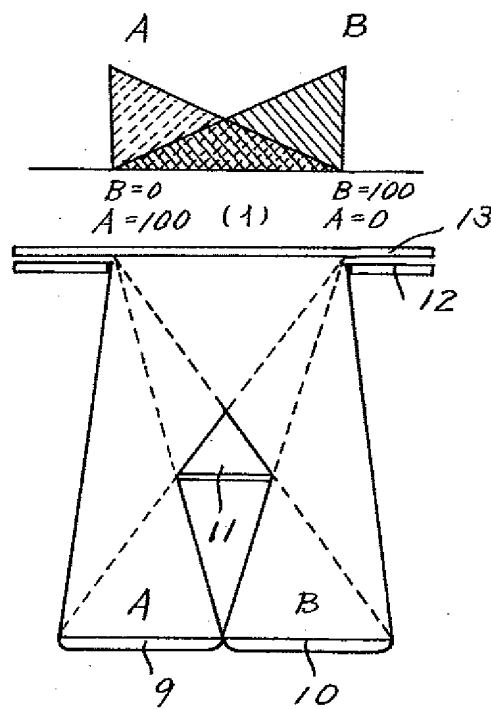


図 7

$M_n = 0$ $M_n = 100\%$
 $S_n = 100\%$ (口) $S_n = 0$

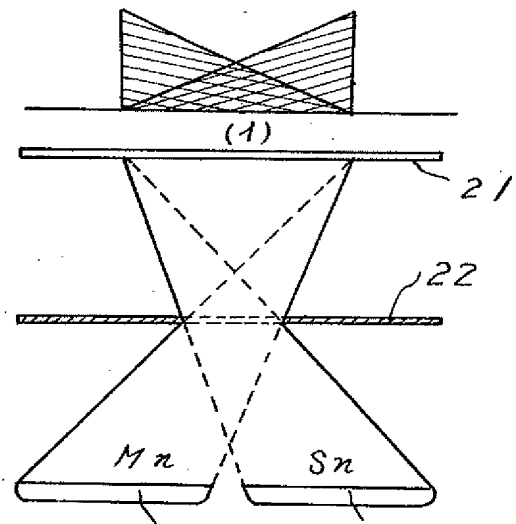
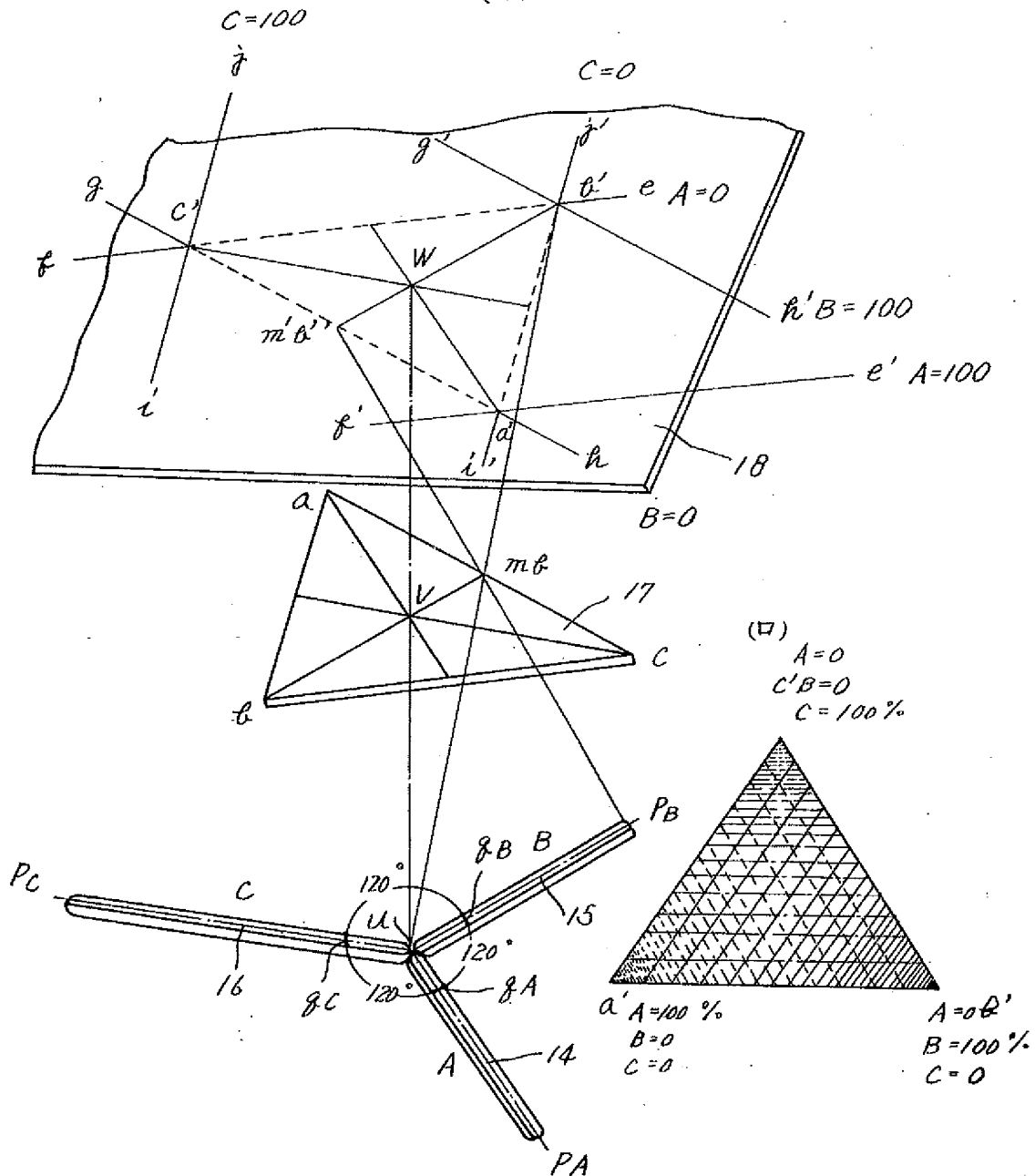


图 6

(1)



第8圖

